

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-088409

(43)Date of publication of application : 09.04.1993

---

(51)Int.Cl. G03G 9/087  
G03G 15/09  
G03G 15/20

---

(21)Application number : 04-049735

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 06.03.1992

(72)Inventor : NAKAMURA TATSUYA  
KASUYA TAKASHIGE  
NAGATSUKA TAKAYUKI  
CHIBA TATSUHIKO  
KANBAYASHI MAKOTO

## (30)Priority

Priority number : 03 81192  
03 97862  
03213056Priority date : 22.03.1991  
04.04.1991  
31.07.1991

Priority country : JP

JP

JP

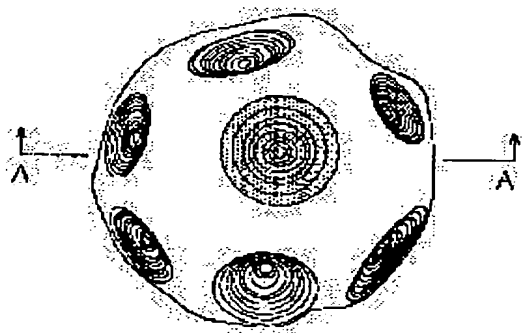
---

(54) DEVELOPER FOR ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPMENT, IMAGE FORMING METHOD, AND HEATING FIXING METHOD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a developer for electrostatic charge image development having excellent with less deterioration of an external additive and less change of performance by containing a specified quantity of a low softening point material in a toner, and providing a plurality of recessed parts on the particle surface of the toner.

CONSTITUTION: A toner formed by suspension polymerizing method is contained. This toner contains 5-30wt.% of a low softening point material, and a plurality of recessed members are provided on the toner particle surface of the toner. Preferably, the main part of a phase B mainly consisting of the low softening point material is preferably present in the center part of the toner particle, and the area of the phase B is 10-45% in the section of the toner particle. Preferably, a thermal fixing toner directly obtained by suspension polymerizing method and having the structure divided into a phase A mainly consisting of a high softening point resin A and the phase B mainly consisting of the low softening point resin B, in which the phase mainly consisting of B is not present near the surface from the surface of the toner particle to the depth 0.15 times the toner grain size, and further the quantity of a dispersion stabilizing agent present on the surface of the toner is less than 0.2wt.% to the toner is contained.



---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 28.06.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2670468

[Date of registration] 04.07.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J.P.) (12)公開特許公報(A) (11)特許出願公開番号  
特開平5-88409  
(43)公開日 平成5年(1993)4月9日

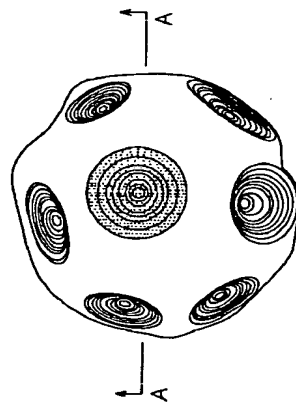
(51)Int.CI. <sup>4</sup>	G 03 C 9/087	15/09	15/20	101	Z	8305-2H	6830-2H	7144-2H	7144-2H	FI	技術指示箇所
(21)出願番号	特願平4-49735	(71)出願人	000001007	キヤノン株式会社							
(22)出願日	平成4年(1992)3月6日	(72)発明者	中村 建敏	東京都大田区下丸子3丁目30番2号							
(31)優先権主張番号	特願平3-81192	(72)発明者	東郷 資重	東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内							
(32)優先日	平3(1991)3月22日	(72)発明者	永塚 幸幸	東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内							
(33)優先権主張国	日本(J.P.)	(72)発明者	井理士 丸島 備一	東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内							
(31)優先権主張番号	特願平3-97862	(74)代理人	弁理士 丸島 備一	東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内							
(32)優先日	平3(1991)4月4日										
(33)優先権主張国	日本(J.P.)										
(31)優先権主張番号	特願平3-213056										
(32)優先日	平3(1991)7月31日										
(33)優先権主張国	日本(J.P.)										

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用現像剤、画像形成方法及び加熱定着方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、耐久劣化が少なく、加熱定着性に優れているトナーを提供することにある。さらに、本発明は、細線再現性、ハイレイト部の再現性に優れている画像形成方法及び低消費電力で良好な定着をおこなえる加熱定着方法を提供することにある。

【構成】 本発明は、静電重合法によって生成されたトナーを含有する静電荷像現像用現像剤であり、該トナーは、低軟化点物質を5乃至30重量%含有し、該トナーのトナー粒子表面には凹部を複数個有していることを特徴とする静電荷像現像用現像剤に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 静電重合法によって生成されたトナーを含有する静電荷像現像用現像剤において、該トナーは、低軟化点物質を5乃至30重量%含有し、該トナーのトナー粒子表面には凹部を複数個有していることを特徴とする静電荷像現像用現像剤。

【請求項2】 低軟化点物質を主体とする相Bの主要部がトナー粒子の中心部に存在し、トナー粒子の断面において、相Bの面積が10〜45%である請求項1の静電荷像現像用現像剤。

【請求項3】 トナーは、リン酸カルシウム微粒子の存在下で静電重合法により調製されたものであり、トナー粒子表面にトナーを基盤として0.005〜0.2重量%のリン酸カルシウムが存在している請求項1の静電荷像現像用現像剤。

【請求項4】 静電重合法によって直接得られたトナーであって、高軟化点樹脂(A)及び低軟化点物質(B)の二種の成分を少なくとも含有し、Aを主体とする相AとBを主体とする相Bとに分離した構造を有し、かつ、該トナー粒子の表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、Bを主体とする相が存在せず、さらに、トナー粒子の表面に存在する分散安定剤の量が該トナーに対して0.2重量%以下である熱定着性トナーを含有することを特徴とする静電荷像現像用現像剤。

【請求項5】 前記静電重合法に用いる分散剤が、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>であり、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>が分散媒体中であくとも二種の化合物の反応により生成されたCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>であることを特徴とする請求項4の静電荷像現像用現像剤。

【請求項6】 トナー粒子が、投影面に対し、①半径rの最大内接円と半径Rの最小外接円との間に、1.00<R/r<1.20

の関係を満足するトナーであり、かつ、  
②投影面の周辺長Lと内接円の円周長2πrとの間に、1.01<L/2πr<2.00

の関係を満足する凹凸がトナー粒子上に形成されている請求項4の静電荷像現像用現像剤。

【請求項7】 トナーのA、B二種の成分の比率が、A:B=50:50〜95:5の範囲である請求項4乃至6のいずれかに記載の静電荷像現像用現像剤。

【請求項8】 トナーの成分Bが低融点ワックスである請求項4乃至7いずれかに記載の静電荷像現像用現像剤。

【請求項9】 トナーの成分Bの融点が、30〜130℃の範囲内にある請求項4乃至9のいずれかに記載の静電荷像現像用現像剤。

【請求項10】 トナーは、低軟化点物質(B)を5乃至30重量%含有し、トナー粒子表面には凹部を複数個有している請求項4の静電荷像現像用現像剤。

【請求項11】 トナー粒子と磁性粒子で形成されてい

(2)

2

る磁気ブラシを現像剤相持体上に有し、該現像剤相持体と相像保持体との間に交流成分と直流成分で形成されているバイアス電界を印加し、かつ該相像保持体と該現像剤相持体とで構成される現像領域に、磁性粒子の体積比率が、10〜40%となるように磁気ブラシを形成し、増像を現像する画像形成方法において、該トナーが、高重合合法によって生成されたものであり、少なくとも高軟化点樹脂(A)、低軟化点物質(B)二種の成分を含有し、Aを主体とする相AとBを主体とする相Bとに分離した構造を有し、トナー粒子の表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、Bを主体とする相が存在しない構造を有するトナーと、磁性粒子を含有する静電荷像現像用現像剤で形成された磁気ブラシで増像を現像することを特徴とする画像形成方法。

【請求項12】 トナー粒子が、投影面に対し、①半径rの最大内接円と半径Rの最小外接円との間に、1.00<R/r<1.20

の関係を満足するトナーであり、且つ、  
②投影面の周辺長Lと内接円の円周長2πrとの間に、1.01<L/2πr<2.00

の関係を満足する凹凸が表面に形成されている請求項11の画像形成方法。

【請求項13】 トナーのA、B二種の成分の比率が、A:B=50:50〜95:5の範囲である請求項11又は12の画像形成方法。

【請求項14】 トナーの成分Bが、低融点ワックスである請求項11乃至13いずれかに記載の画像形成方法。

【請求項15】 トナーの成分Bの融点が、30〜130℃の範囲内である請求項11乃至14のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項16】 磁性粒子の平均径が20〜80μmであり、400メッシュ以下の微粉の含有量が20重量%以下であり、250メッシュ以上の粗粉の含有量が20重量%以下である請求項11乃至15のいずれか一つに記載の画像形成方法。

【請求項17】 トナーは、低軟化点物質(B)を5乃至30重量%含有し、トナー粒子表面には凹部を複数個有している請求項11の画像形成方法。

【請求項18】 相像保持体とこれに対する現像剤相持体との現像領域で増像をトナーで現像する画像形成方法において、該現像剤相持体にトナーを供給するための供給ローラーと該供給ローラーの下流側に設けられた現像剤塗付プレートとが該現像剤相持体に圧接しており、かつ、該トナーとして、高重合合法によって生成されたトナーであって、少なくとも高軟化点樹脂(A)及び低軟化点物質(B)の二種の成分を含有し、Aを主体とする相AとBを主体とする相Bとに分離した構造を有し、かつ、該トナー表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、Bを主体とする相が存在しない非

60



(5)

7  
し、記録材へ定着させる定着装置によって、ウェイト時間間が短く低消費電力の画像形成装置が提案されている。また、特開平1-187582号公報においては、トナーの顕像を耐熱性シートを介して記録材へ加熱定着する定着装置において、耐熱性シートが耐熱層と離型層或いは低抵抗層を有することで、オフセット現象を有効に防止する定着装置が提案されている。

【0021】しかしながら、優れたトナー顕像の記録材への定着性、オフセットの防止を達成しつつ、ウェイト時間が短く低消費電力である定着方法を実現するためには、上述の如き定着装置に加えて、トナーの特性にも関係し、好適なトナーが要望されている。

【0022】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述のごとき問題を解決した静電荷像現像用現像剤、画像形成方法及び加熱定着方法を提供することにある。

【0023】本発明の目的は、長期の耐久においても、外縁部の劣化が少なく、性能の変化が少ない耐久性に優れたトナーを含有する静電荷像現像用現像剤を提供することにある。

【0024】さらに、本発明の目的は、定着性と耐プロキッキング性に優れたトナーを含有する静電荷像現像用現像剤を提供することにある。

【0025】さらに、本発明の目的は、帯電安定性ならびに保存安定性に優れたトナーを含有する静電荷像現像用現像剤を提供することにある。

【0026】さらに、本発明の目的は、画像濃度が高く、細線再現性に優れ、ハイレイト再現性に優れたトナーを含有する静電荷像現像用現像剤を提供することにある。

【0027】さらに、本発明の目的は、高濃度に好ましく対応し得る静電荷像現像用現像剤を提供することにある。

【0028】さらに、本発明の目的は、フルカラー画像形成方法またはマルチカラー画像形成方法に好ましく使用される静電荷像現像用現像剤を提供することにある。

【0029】さらに、本発明の目的は、キャリアのスペントが生じにくい静電荷像現像用現像剤を提供することにある。

【0030】本発明の目的は、非磁性一成分系現像法において、長時間使用しても画像濃度が低く、カブリの如き画像劣化を生じなく、定着性にも優れた画像形成方法を提供することにある。

【0031】本発明の目的は、ウェイト時間が実質的にないか、或いは極めて短時間であり、低消費電力でオフセット現象が発生せず、記録材へのトナー画像の定着も良好な加熱定着方法を提供することにある。

【0032】本発明の目的は、高温の回転ローラーを用いないことで、耐熱性特異軸受けを必要としない加熱定着方法を提供することにある。

(6)

8  
【0033】本発明の目的は、高温体に直接手を触れることのない定着装置構成を有することで、安全性に優れた或いは保護部材を必要としない加熱定着方法を提供することにある。

【0034】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、懸濁重合法によって生成されたトナーを含有する静電荷像現像用現像剤において、トナーは、低軟化点物質を5乃至30重量%含有し、トナー粒子表面には凹部を複数個有していることを特徴とする静電荷像現像用現像剤に関する。

【0035】さらに、本発明は、懸濁重合法によって生成されたトナーであって、高軟化点樹脂 (A) 及び低軟化点物質 (B) の二種の成分を少なくとも含有し、Aを主体とする相AとBを主体とする相Bとに分離した構造を有し、かつ、該トナー表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、Bを主体とする相が存在せず、さらに、トナー表面に存在する分散安定剤の量が該トナーに対して0.2重量%以下である限定親性トナーを含有することを特徴とする静電荷像現像用現像剤に関する。

【0036】さらに、本発明は、トナー粒子と磁性粒子で形成されている磁気ブラシを現像剤担持体上に有し、該現像剤担持体と潜像保持体との間に交流成分と直流成分で形成された電圧バイアス電界を印加し、かつ該潜像保持体と該現像剤担持体とで面成される現像領域に、磁性粒子の体積比率が、10〜40%となるように磁気ブラシを形成し得る画像形成方法において、該トナーが、懸濁重合法によって生成されたものであり、少なくとも高軟化点樹脂 (A) 及び低軟化点物質 (B) の二種の成分を含有し、Aを主体とする相AとBを主体とする相Bとに分離した構造を有し、トナー粒子表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、Bを主体とする相が存在しない構造を有するトナーと、磁性粒子を含有する静電荷像現像用現像剤で形成された磁気ブラシで潜像を現像することを特徴とする画像形成方法に関する。

【0037】さらに、本発明は、潜像保持体とこれに対する現像剤担持体との現像領域で潜像をトナーで現像する画像形成方法において、該現像剤担持体にトナーを供給するための供給ローラーと該供給ローラーの下流側に設けられた現像剤塗布ブレードとが該現像剤担持体上に圧接しており、かつ、該トナーとして、懸濁重合法によって生成されたトナーであって、少なくとも高軟化点樹脂 (A) 及び低軟化点物質 (B) の二種の成分を含有し、Aを主体とする相AとBを主体とする相Bとに分離した構造を有し、かつ、該トナー表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、Bを主体とする相が存在しない非磁性一成分分トナーを用いることを特徴とする画像形成方法に関する。

(6)

9  
【0038】さらに、本発明は、加熱体と、フィルムを介して記録材を該加熱体に密着させる加圧部材とにより、トナーの顕像を記録材に加熱定着する方法において、該トナーは、懸濁重合法によって生成されたトナーであって、少なくとも高軟化点樹脂 (A) 及び低軟化点物質 (B) の二種の成分を含有し、Aを主体とする相AとBとを主体とする相Bとに分離した構造を有し、かつ、該トナー表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、Bを主体とする相が存在しないトナーを用いることを特徴とする加熱定着方法に関する。

【0039】本発明者等は、懸濁重合法により生成されたトナーにおいて、トナー粒子の表面に凹部を設け、さらに低軟化点のワックスを内包化したカプセル構造を有することにより、定着性の向上、耐プロキッキング性及び多数耐久性の向上を図り、また、トナー粒子表面に付着している分散安定剤の残量をコントロールすることにより、帯電安定性と保存安定性に優れたトナーとなり得ることを見出したものである。

【0040】本発明者等は、球形トナーに各種添加剤を併用した場合の耐久劣化及びクリーニング不良が、主にトナーの形状に起因することを見出した。

【0041】即ち、トナー粒子の形状が球形であると、例えば、トナーとキャリア間、トナーとトナー間に比べ摺りこみと異なり、トナー粒子表面に付着し、自由に動き得る添加剤がトナー粒子表面に埋め込まれ固定されてしまいやすく、その機能が阻害されやすく、耐久性並びにクリーニング性が低下しやすい。

【0042】以上のような知見に基づき、さらに後述を加えて本発明を得るに至った。即ち、トナー粒子の表面に速度の凹部を複数形成することにより、各種外添剤の耐久劣化を防止し、カウンタプレートドクリーニングにより、効率良くクリーニング可能であることを見出した。さらに、本発明のトナーは、高画質な画像が得られる。

【0043】本発明では外添剤として、流動性付与剤、滑剤、研磨剤のうちの少なくとも一つを使用することが好ましい。

【0044】流動性付与剤を用いれば、トナーに働くフアンデルワールス力が弱まり、トナーはクーロン力に対して忠実な移動を示すようになる。その結果現像スリープの如き、現像剤担持体から感光体の潜像へのトナーの移動が容易になり、高画像濃度を得ることができ、また、潜像を忠実に現像し得るので、カブリのない現像画像を得ることができる。さらに、流動性付与剤を用いることによって、トナー供給が行い易くなる。二成分系現像剤の場合には、磁性粒子との混合性が良くなるので、トナーの帯電も良好となる。

【0045】一般に、これらの流動性付与剤は、粒径が小さいほど、流動性付与能力が高い。流動性付与剤は、

10

従来の球形トナーに用いた場合にはその粒径が小さいがゆえにトナー内部へ埋め込まれやすく、流動性付与効果を失いやすい。

【0046】これに対して、本発明者等は、懸濁重合法によって生成されたトナーであって、凹部を有するトナーと流動性付与剤を組み合せることによって、流動性付与効果が劣化しにくいトナーとなることを見出した。

【0047】さらに、高画質なトナー画像を得るために、トナーを小粒径化すると、トナークリーニングが困難となり、画像上にクリーニング不良として現われやすい。本発明では、トナーに凹部を付与することにより潜像の劣化が起こりにくく、さらに感光体表面との付着が基調にわたって軽減されるため、トナーを小粒径化した場合においても、クリーニングが容易である。

【0048】本発明におけるトナー粒子は先に述べたように表面に部分的に凹部を複数個有することが好ましい。さらに、トナー粒子の投影面に対し、半径rの最大内接円と半径Rの最小外接円とは、

1.  $0.0 < R/r \leq 1.20$

を満足することが好ましい。さらに好ましくは、

1.  $0.2 < R/r \leq 1.15$

がよい。

【0049】 $R/r$ が大きくなるとその形状は球形から離れる方向であり、1.20を越えると球形から離れすぎた方向で好ましくなく、これらトナーの重量平均粒径は、3〜12 $\mu$ mが好ましい。

【0050】さらに、本発明においては、投影面の周辺長Lと内接面の円周長 $2\pi r$ とは、

1.  $0.1 < L/2\pi r < 2.00$

の関係を満たすことが好ましい。さらに好ましくは、

1.  $0.2 < L/2\pi r < 1.50$

がよい。

【0051】 $L/2\pi r$ が1.01より小さいと凹部がほとんどないことになり、一方、2.00より大きいと、細かい微小凹部が数多く存在するか、または窪凹の大きい凹部が存在することになり、好ましくない。このうち前者は、凹部が微小すぎて、作用効果が発揮されにくくなる。また後者は、実質的な形状が不定形に近づき、高画質が得にくくなり、また、現像器中での微粉化も起こりやすくなる。

【0052】本発明におけるトナー粒子の投影面とは、電子顕微鏡を用い、少なくとも2000倍以上 (好ましくは5000倍) でトナー粒子の輪郭に焦点を合わせて得た画像を意味する。さらにルーペックス5000を用いて、図3に示すように内接円の半径r、外接円の半径Rを求め、また図4に示すように周辺長Lを求める。

【0053】このようなトナー粒子画像を少なくとも50個、好ましくは100個以上について、R、r、Lを測定し、その平均値が上述の関係を満足することが好ましい。

80



(9)

15

シウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等々がある。

[0080] このような難水溶性無機化合物は、一次粒子で3 $\mu$ m以下、(より好ましくは2 $\mu$ m以下)の粒径を有することが好ましい。

[0081] これらの無機化合物は、粉末状態無機化合物をそのまま用いてもよいが、リン酸トリウムと塩化カルシウムの如き物質を用いて水中にて難水溶性無機化合物を生成させ、そのまま用いる方法が、微粒子状態でかつ分散性が良好な無機化合物が得られる点で好ましい。

[0082] 一般に、粉末状態の難水溶性無機化合物と

- (1)  $2\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{NaCl}$   
(2)  $2\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{AlPO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$   
(3)  $2\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$   
(4)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{ZnCO}_3 + 2\text{NaCl}$   
(5)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{ZnCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

[0085] 更に、上記した方法において、必要に応じて、難水溶性無機化合物を2種以上併用してもよい。これらに難水溶性無機化合物は、重合性単量体組成物を基準にして、1~20重量% (より好ましくは1~10重量%) 使用されることが好ましい。

[0086] 分散安定剤として、リン酸カルシウムを用いた場合、粒度分布、トナー形状、トナー内部構造において満足すべきものが得られ、本発明の効果がより一層発揮される。

[0087] リン酸カルシウムは、粉末状のものをそのまま用いてもよいが、上述した様にリン酸トリウムと塩化カルシウムの如き物質を用いて水中にてリン酸カルシウムを生成させ、それを用いる方法が好ましい。

[0088] この方法を用いると、非常に細かい塩が得られ、安定した懸濁状態となるので分散性がよい。また、トナー形状としても、表面の凹凸の大きさ、数が好ましいものとなる。さらに、重合性単量体組成物の粒子が安定しているため、成分Aと成分Bの相分離が促進され、本発明のごときトナーの内部構造の形成と二相構造の助長にも大きく貢献する。

[0089] 本発明においては、形成された単量体組成物粒子が所定粒度を有していることを確認した後に、該粒子を含む水性分散媒体の液滴 (例えば55~70℃) を調製して重合反応を進める方法、又は、水性分散媒体の液滴を調整し、造粒・分散と同時に重合を進める方法等が用いられる。

[0090] 単量体組成物の重合反応終了後、通常の方法で (例えばHClを用いて) 後処理することにより、懸濁重合法により生成されたトナー (重合トナー) が得られる。例えば、生成した重合体粒子を含む系にプレシステッド酸を加えて、難水溶性無機分散剤粉末を除去した後、ろ過、デカンテーション、遠心分離等の如き適当

16

\* する薬集は、一般に強い懸濁状態であり、この懸濁物における粒径も不均一であるため、このような粉末を用いた場合、水中への分散を注意深く行う必要がある場合が多い。しかしながら、上記のように水中にて難水溶性無機化合物を生成させる方法を用いれば、該無機化合物の良好な分散状態が容易に得られる。

[0083] 更に、このように水中で難水溶性化合物を生成させる際に、難水溶性化合物とともに得られる水溶性の中性塩類は、重合性モノマーの水中への溶解を防ぐ効果と、水系媒体の比重を大きくする効果とを併せ持つ。

[0084] 以下、難水溶性無機化合物を生成させる反応の例を示す。何らこれに限定されるものではない。

- (1)  $2\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{NaCl}$   
(2)  $2\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{AlPO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$   
(3)  $2\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$   
(4)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{ZnCO}_3 + 2\text{NaCl}$   
(5)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{ZnCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

な方法で重合体粒子を回収し、乾燥することにより、トナーを得ることができる。

[0091] 本発明で用いるプレシステッド酸に可溶の難水溶性無機分散剤は、上記の酸 (又はアルカリ) 処理により、比較的に容易にトナー粒子表面から除去できる。

[0092] 分散安定剤の種類に基づくトナー粒子表面の親水化と、トナーの帯電特性との相関についてはこれまで殆ど検討されていないのが実情である。

[0093] 本発明においては、この点について鋭意検討した結果、上記のごとき難水溶性の無機分散剤はプレシステッド酸を分散媒体に滴下し、溶液のpHを下げることにより除去可能である。滴下する量が不十分であったり、あるいは短時間での後処理工程では除去が充分でなく、その結果帯電性が低下し、特に高温高湿下での帯電性が不安定になりやすい。

[0094] 特に帯電抑制剤を使用する場合においては、分散安定剤の残留による影響は顕著である。詳細は不明であるが、種々pHを変えて残留する無機分散剤の量を調べてみたところ、重合性単量体組成物を基準にして0.2重量%を超える量の無機分散剤が存在している時トナーの帯電帯電性が低下し、特に高温高湿下での帯電安定性が低下する。また、種々の添加剤を外添して流動性と帯電性をコントロールしようとする際、そのふれが大きくなりやすい。また、この傾向はトナーを小粒径化しようとし無機分散剤を多めに加える系においてはより顕著である。これは残留する無機分散剤の吸水による影響と考えられる。

[0095] 一方、トナー粒子表面に、全く無機分散剤が存在しない、低湿環境下での現象において、トナーの帯電帯電量が過剰になり、チャージアップしやすくなる。

[0096] 本発明においては、分散媒体中のpHを3

(10)

17

以下 (好ましくは2.5以下) になるよう、HCl等の酸を滴下し、残存する無機分散安定剤の量をトナーを基準にして0.005重量%乃至0.2重量% (より好ましくは0.01乃至0.2重量%) にすることが好ましい。

[0097] 本発明で用いられるトナーは、例えば、以下の如き方法にて得られる。重合性単量体中に懸濁剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤、その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた調製した重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザーの如き高剪断ミキサーにより分散せしめる。好ましくは、単量体組成物の液滴が所望のトナー粒子のサイズ、一般に30 $\mu$ m以下 (例えば、1~20 $\mu$ m、好ましくは4~10 $\mu$ m) の粒径を有するよう攪拌速度、時間を調整して造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、粒子の凝集、浮遊が防止される程度の攪拌を行えばよい。反応終了後、分散安定剤を除去し、生成したトナー粒子を洗浄し、焼通により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体組成物100重量部に対して水300~3000重量部を分散媒体として使用するが好ましい。

[0098] 上記懸濁重合法において、重合温度は40℃以上、好ましくは50~90℃の温度に設定して重合を行う。

[0099] この時、重合温度のコントロールの方法として、重合が進行している途中で重合温度をさらに5~30℃で上昇させる方法が好ましい。本発明等は、重合途中で温度を上げることにより、トナー表面の凹凸の度合いを大きくすることができ、また、温度を上げることとは、A相とB相の相分離も促進させると考えられる。

[0100] 重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1'-アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤; ペンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシド、カーボペート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロペンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化化合物系重合開始剤が挙げられる。これら重合開始剤は、重合性単量体を基準にして0.5~20重量%の使用量が好ましい。

[0101] 本発明では、単量体組成物中に架橋剤を添加してもよい。好ましくは添加量としては、重合性単量体を基準として0.001~15重量%が良い。

[0102] 本発明においては、トナーの帯電性を制御する目的でトナー中に荷電制御剤を添加しておくことが

18

好ましい。これら荷電制御剤としては、公知のものから、重合阻害性・水相移行性の殆ど無いものを用いられる。例えば正荷電制御剤としてニグロジン系染料、トリフェニルメタン系染料、四級アンモニウム塩、アミン系及びポリアミン系化合物等が挙げられ、負荷電制御剤としては含金属サリチル酸系化合物、含金属モノゾ系染料化合物、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体等が挙げられる。

[0103] 本発明で用いられる着色剤としては、公知のものも使用でき、例えば、カーボンブラック、C.

1. ダイレクトレッド1, C. 1. ダイレクトレッド4, C. 1. アジッドレッド1, C. 1. ペーシックレッド1, C. 1. モーダントレッド30, C. 1. ダイレクトブルー1, C. 1. ダイレクトブルー2, C.

1. アジッドブルー9, C. 1. アジッドブルー15, C. 1. ペーシックブルー3, C. 1. ペーシックブルー5, C. 1. モーダントブルー7, C. 1. ダイレクトブルー6, C. 1. ペーシックグリーン4, C.

1. ペーシックグリーン6等の染料、黄鉛、カドミウムイエロー、ニセラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエロー-S、ハンザイエロー-G、パーマネントイエロー-NCG、タートラジンイエロー、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ベンジンオレンジ、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウォッチングレックカルシウム塩、ブリリアントカーミン3B、ファストバリエレットB、メチルバリエレットレーキ、紺碧、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、キナクリドン、ローダミンレーキ、フタロシアニンブルー、フアーストスカイブルー、ビグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、フアイナルイエローグリーンG等の染料がある。

[0104] 本発明においては、懸濁重合法を用いてトナーを得る時、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要がある。好ましくは、着色剤の表面改質、例えば、重合阻害のない物質による疎水化処理を施しておいたほうが良い。特に、染料やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際には、注意を要する。染料を表面処理する好ましい方法として、あらかじめこれら染料の存在下に重合性単量体を重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を単量体組成物に添加するのが好ましい。又、カーボンブラックの表面官能基と反応した時の耐久性の高から、ポリオールの表面官能基と反応する物質、例えば、ポリオールの官能基等がグラフト処理を行ってもよい。

[0105] 本発明では、トナー粒子中に磁性体を添加してもよいが、これも表面処理を行って用いるのが好ましい。

[0106] 本発明で用いられる各種特性付与を目的として添加剤は、トナーに添加した時の耐久性の高から、トナー粒子の重量平均径の1/10以下の粒径であるこ

80



(13)

23

断体は従来の熱ロールに比べてその断容量が小さく、線状の加熱部を有するもので、加熱部の最高温度は100〜300℃であることが好ましい。さらに、加熱体と加圧部材の間に位置するフィルムは、厚さ1〜100 $\mu$ mの耐熱性のシートであることが好ましく、これら耐熱シートとしては、耐熱性の高い、ポリエチレン、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PFA（ポリテトラフルオロエチレン）、PFA（ポリテトラフルオロエチレン）、ポリイミド、ポリアミド及びポリマーシートその他、アルミニウム等の金属シートと金属シートとを積層した構造から構成されるラミネートシートが用いられる。

[0127] 本発明に係るフィルムの構成としては、これら耐熱性シートが層型層及びまたは低抵抗層を有していることである。また、フィルムの耐熱材に圧接する面の表面特性としては、30 dyne/cm以下の表面張力と表面張力を有しかつ10<sup>10</sup>Ω/cm<sup>2</sup>以下の表面電気抵抗を有することが好ましい。

[0128] 本発明に適用されるフィルムとしては、ポリイミド、ポリエーテルイミド、PES、PFA等の耐熱材を加熱体圧接面として、少なくとも一面を当接面側にPTFE、PAF等の導電表面張力30 dyne/cm以下の結着剤層中に、導電材を添加分散させ、表面電気抵抗として10<sup>10</sup>Ω/cm<sup>2</sup>以下の値を有する低抵抗層型層を有してなる多層コートフィルムがより好ましく使用される。本発明で好ましく使用される表面電気抵抗を制御する導電材料としてはカーボンブラック、グラファイト、無機炭化物等がある。

[0129] 本発明の加熱定着方法に用いるフィルムの記録材に圧接する面の導電表面張力が30 dyne/cmを上回る場合、トナーがフィルム面に付着する、いわゆるオフセット現象が顕著となる。また、表面電気抵抗が10<sup>10</sup>Ω/cmを上回る場合、フィルム面に静電的にトナーが付着してしまう静電オフセット現象が顕著となる。尚、本発明における表面電気抵抗の測定方法は、JIS規格K6911に準ずる。

[0130] 本発明における記録材に圧接する面の導電表面は、表面張力の異なる種々の有機液体（炭化水素系その他）がフィルム表面で示す接触角 $\theta$ を測定し、Zismanプロットを行うことにより求めた。

[0131] 以下、添付図面に基づいて、本発明の好ましい加熱定着装置を説明する。これは本発明をなんら限定するものではない。図9に、本実施例の定着装置の構造図を示す。

[0132] 36は装置に固定支持された低断容量線状加熱体であって、一例として厚み1.0mm、巾10mm、長さ240mmのアルミ基板37に抵抗材料38を、長さ1.0mmに加工したもので長手方向両端により通電される。通電はDC100Vの周期20 msecのバルブ状波形で後述する39によりコントロールされた

24

所望の温度、エネルギー放出量に達したバルブをそのバルブ巾を変化させて与える。略バルブ巾は0.5 msec〜5 msecとなる。この際エネルギー、温度制御部36に当接して、図中央印方向に定着フィルム30は移動する。この定着フィルムとしては例えば厚み20 $\mu$ mの耐熱フィルム、例えば加熱体当接面側にポリイミド、イミド、画像当接側にPTFE、に導電材としてカーボンブラックを添加した層型層を10 $\mu$ m以下の低抵抗層を有する面を有するフィルムである。このフィルムの配線材に圧接する面の導電表面張力は20 dyne/cmであり、表面電気抵抗は1×10<sup>6</sup>Ω/cm<sup>2</sup>であった。一般的には総厚は100 $\mu$ mより好ましくは40 $\mu$ m未満である。

[0133] フィルム駆動は、駆動ローラー31と駆動ローラー32による駆動とテンションにより、矢印方向にシフトなく移動する。33はシリコーンゴム等の弾性性の良いゴム弾性層を有する加圧ローラーで、総圧4〜20 kgでフィルムを介して加熱体を加圧し、フィルムと圧接回転する。駆動材34上の未定着トナー35は入口ガイド36により定着部に導かれ、上述の加熱により定着像を得るものである。

[0134] 以上はエンドレスベルトで説明したが、図10の如く、シート送り出し軸47及び巻取り軸48を使用し、定着フィルム40は有端のフィルムであっても良い。また、画像形成装置としては複写機、プリンター、ファクシミリ等のトナーを用いて画像を形成する装置用の定着装置に適用するものである。

[0135] 低断容量線状加熱体36において、後述する子39で検出された温度がT<sub>1</sub>の場合、抵抗材料38に對向するフィルム30の表面温度T<sub>2</sub>はT<sub>1</sub>より約10〜30℃低い。また、フィルム30がトナー一定層より剥離する部分におけるフィルム表面温度T<sub>3</sub>は前記温度T<sub>2</sub>とほぼ等しい温度である。

[0136] 次に、本発明における粒度分布測定について述べる。

[0137] 測定装置としてはコーンカウンター-A-11型（コーンター社製）を用い、個数平均分布、体積平均分布を出力するインターフェース（日科機製）及びCX-1パーソナルコンピュータ（キヤノン製）を接続し電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。

[0138] 測定法としては前記電解液を100〜150 ml中に分散液として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンホルム酸塩を0.1〜5 ml加え、さらに測定試料を0.5〜50 mg加える。試料を溶解した電解液は、超音波分散器で約1〜3分間分散処理を行い、前記コーンカウンター-A-11型により、7 $\mu$ m以下の粒度分布を測定して体積平均分布、個数平均分布を求める。

(14)

25

[0139] これら求めた体積平均分布、個数平均分布により、重量平均粒径（D4）を得る。

[0140] 次に、本発明におけるワックスの加低軟化点物質の融点の測定は、DSC-7（パーキンエルマ製）を用いて昇温速度10℃/minで行い、1回目の昇温時のDSCカーブにおいて、最大の吸熱を示すピークの頂点の温度を、ワックスの融点とする。

[0141] 本発明におけるトナーの溶融挙動の測定は、高架式フローデスター（島津フローデスターCFT-500型）を用いる。加圧成形機を用いて成形した重量1.0 gの試料を昇温速度5.0℃/minでプランジャーにより20 kgfの荷重をかけた直径1mm、長さ1mmのノズルより押し出すようにし、これによりフローデスターのプランジャー降下量を測定した。この時、フローデスターのプランジャー降下量-温度曲線の試料流出開始点における温度を流動開始温度とする。

[0142] 本発明における分子最測定方法を以下に示す。

[0143] (1) サンプリング型

i) 標準試料

標準試料として、次に示した市販の標準ポリスチレンを用いる。

[0144]

[外1]

分子最

メーカ

8. 42 × 10<sup>4</sup>

T<sup>\*</sup>

2. 7 × 10<sup>4</sup>

W<sup>\*</sup>

1. 2 × 10<sup>4</sup>

W

7. 75 × 10<sup>4</sup>

T

4. 7 × 10<sup>4</sup>

W

2. 0 × 10<sup>4</sup>

W

3. 5 × 10<sup>4</sup>

W

1. 5 × 10<sup>4</sup>

W

1. 02 × 10<sup>4</sup>

T

3. 6 × 10<sup>4</sup>

W

2. 35 × 10<sup>4</sup>

W

5. 0 × 10<sup>4</sup>

T

\* 1 東洋ソーダ工業（株）

\* 2 ウォーターズ（Waters）社

[0145] これら1, 2の標準ポリスチレンを次のように3グループに分ける。

26

① 8. 42 × 10<sup>6</sup>, 7. 75 × 10<sup>5</sup>, 3. 5 × 10<sup>4</sup>, 3. 6 × 10<sup>3</sup>

② 2. 7 × 10<sup>6</sup>, 4. 7 × 10<sup>5</sup>, 1. 5 × 10<sup>4</sup>, 2. 35 × 10<sup>3</sup>

③ 1. 2 × 10<sup>6</sup>, 2. 0 × 10<sup>5</sup>, 1. 02 × 10<sup>4</sup>, 5. 0 × 10<sup>2</sup>

[0146] 30 ml サンプリングビンにグループ内の4試料を約3 mg（ミクロメーターに一杯）ずつ取り、15 mlのTHFを加え、室温に4 hr s 放置する（この間30分毎に1分間攪し続ける）。次いで、メンブランフィルター（再生セルローズ、0. 45  $\mu$ m；東洋濾紙製）を用いて濾過し、標準試料とする。

[0147] i) 未知試料

試料60 mgをサンプリングビンに秤量し、さらにTHF 15 mlを加える。抽出条件は初期3時間は30分毎に攪とうしながら、室温に24時間放置する。さらに、15分間超音波をかけ、抽出を充分行う。不溶分を遠心分離（5000 rpm/20 min）により沈降させた後、その上澄液について、メンブランフィルター（再生セルローズ、0. 45  $\mu$ m；東洋濾紙製）を用いて濾過し、サンプルとする。

[0148] (2) GPC

装置としてウォーターズ社、150C ALC/GPCを用い、以下の条件下で測定した。

[0149] i) 溶媒 THF（キシジダ化学製 特級）

ii) カラム ショーデックスA-802、A-80

3、A-804、A-805の4連結（昭和電工製）

iii) 温度 28℃

iv) 流速 1. 0 ml/min

v) 注入量 0. 5 ml

vi) 検出器 RI

(3) GPCデータ処理法

i) 検出線

① 標準試料のクロマトグラムをとりピーク時の保持時間を読む。ピークが分かっている時はメインピークの時間とする。

[0150] ② 標準試料の分子最とピークの保持時間より検出線を描く。

[0151] ii) 未知試料

① 未知試料のクロマトグラムをとりその保持時間から検出線を用いて分子最を算出する。

[0152] 次に、磁性粒子粒度分布測定法について述べる。

1. 試料約100 gを0. 1 gの桁まで計りとる。

2. 篩は、100メッシュから400メッシュの標準篩（以下略という）を用い、上から100、145、200、250、350、400の大きさの順に覆い重ねた上には受け皿を置き、試料は一番上の篩に入れてふるふる。

3. これを振動機によって水平回転数毎分285 ± 6

(15)

27  
回、衝動回数毎分 $15.0 \pm 1.0$ 回で15分間ふるう。

4. ふるった後、各篩及び受け皿内の粉量を0.1gの桁まで計り取る。

5. 重量百分率で小数第2位まで算出し、JIS-Z8401によって小数第1位まで丸める。

【0153】ただし、篩の枠の寸法は篩面から上の内径が200mm、上面から篩面までの深さが45mmであること。

【0154】各部分の粉量の重量の総和は、始め取った試料の質量の99%以下であってならないこと。また、平均粒径は上述の粒度分布測定値より、下式に従って求める。

平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) =  $1/100 \times \{ (100 \times \text{メッシュ篩の残量}) \times 140 + (145 \times \text{メッシュ篩の残量}) \times 122 + (200 \times \text{メッシュ篩の残量}) \times 90 + (250 \times \text{メッシュ篩の残量}) \times 68 + (350 \times \text{メッシュ篩の残量}) \times 52 + (400 \times \text{メッシュ篩の残量}) \times 38 + (\text{全篩通過量}) \times 17 \}$

【0155】  
【実施例】以下、実施例に基づいて、本発明を具体的に説明する。

【0156】実施例1

イオン交換水709重量部に0.1M- $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液45.1重量部を投入し60℃に加熱した後、TK式ホモキヤター（神奈川工業製）を用いて12000rpmにて攪拌した。これに1.0M- $\text{CaCl}_2$ 水溶液67.7重量部を徐々に添加し、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む分散体を作った。

- ・スチレン 170重量部
- ・2エチルヘキシルアクリレート 30重量部
- ・パラフィンワックス (m.p. 75℃) 60重量部
- ・C. I. ピグメントブルー-15:3 10重量部
- ・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 ( $M_w=5.1$ 万,  $M_w/N_w=3.0$ , 酸価70) 10重量部
- ・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3重量部

【0157】上記材料のうち、C. I. ピグメントブルー-15:3とジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物とスチレンだけをエバロマイルダナー（住友製作所製）を用いて予備配合を行った。次に、上記材料の全てを60℃に加熱し、溶解、分散して単体混合物を調製した。さらに、60℃に保持しながら、重合性開始剤ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート10重量部を加えて溶解し、重合性単体組成物を調製した。

【0158】TKホモキヤターのフラスコ中で調製した分散媒体に、上記単体組成物を投入した。60℃で攪拌混和したTKホモキヤターを用いて、1000rpmで20分間攪拌し、単体組成物を造粒した。その後、バドム攪拌器で攪拌しつつ60℃で3時間反応さ

(16)

29  
媒にしてトナーを製造した。トナー粒子の断面を観察したところ、ワックスを主体とする相はトナー粒子断面積の10%に満たなかった。結果を表2に示す。

【0169】比較例10  
HCl水溶液を使用した後処理を行わないことを除いて実施例1と同様にトナー粒子を得た。蛍光X線による $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の定量結果は、トナーに対して2.5重量%であった。

【0170】上記トナーを用いて画出したところ、高温高湿下においては現像剤の流動性が極端に悪く、画出しを途中で中断した。また、低温低湿下においても現像剤の流動性が低く、得られたトナー画像はカブリの多いがさ

30

ついたものであった。

【0171】比較例11

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ のかわりにアミノ変性コロイダルシリカ ( $200\text{m}^2/\text{g}$ ) 10重量部を分散安定剤として用い、これを水1200重量部に添加し、水系分散媒体を得た。得られた水系分散媒体を使用することを除いて、実施例1と同様に懸濁重合を行い、 $\text{NaOH}$ 水溶液にて、コロイダルシリカを除去した後、濾過、水洗を繰り返り乾燥してトナーを得た。結果を表2に示す。

10

【0172】

【表1】

50  
パラフィンワックス量を変更した以外は、実施例1と同

(17)

実施例	極性樹脂				低軟化 点樹脂	凹部有無	R/r	L/2πr	粒度分布	耐アロ キソ性	定着性	耐久性
	Mw	Mw/Mn	酸価	量								
1	5.1万	3.0	70 <sup>mg/1g</sup>	5部	30部	○	1.10	1.20	○	◎	○	◎
2	10.2	4.5	50	5	20	○	1.05	1.18	○	◎	○	◎
3	10.2	7.0	60	5	20	○	1.08	1.19	○	○	○	○
4	10.2	4.5	25	5	20	△	1.03	1.03	○	○	○	△
5	10.2	4.5	90	5	20	○	1.18	1.80	△	◎	○	○
6	2.0	2.0	50	5	20	△	1.06	1.10	△	◎	○	△
7	15.1	4.5	50	5	20	○	1.08	1.20	△	◎	○	○
8	5.1	3.0	70	5	8	○	1.09	1.15	○	◎	△	◎
9	5.1	3.0	70	5	40	○	1.10	1.20	○	○	○	○
10	5.1	3.0	70	0.5	30	△	1.05	1.11	○	○	○	△
11	5.1	3.0	70	10	30	○	1.11	1.21	△	◎	○	○
12	5.1	3.0	70	5	30	△	1.04	1.09	○	○	○	△

評価：凹部有無（視野中トナー1個あたりの凹部の個数（平均））○：5個以上 △：2～4個 ×：0～1個  
粒度分布 ○：非常にシャープな分布 △：実用上支障なし ×：分級操作を要する  
耐アロキソ性 ◎：50℃7日以上OK ○：50℃5日以上OK △：50℃3日以上OK ×：50℃3日未満

表 1

(18)

比較例	極性樹脂				低軟化 点樹脂	凹部有無	R/r	L/2πr	粒度分布	耐アロ キソ性	定着性	耐久性
	Mw	Mw/Mn	酸価	量								
1	5.1万	3.0	70 <sup>mg/1g</sup>	5部	60部	○	1.10	1.20	△	×	○	△
2	10.2	10.5	50	5	20	○	1.08	1.18	△	○	○	△
3	10.2	4.5	10	5	20	×	1.00	1.00	○	◎	○	×
4	10.2	4.5	120	5	20	×	1.25	2.03	×	-	-	-
5	0.8	1.5	50	5	20	×	1.00	1.00	○	◎	○	×
6	30.0	4.3	50	5	20	×	1.21	2.01	×	-	-	-
7	5.1	3.0	70	5	3	○	1.09	1.19	○	◎	△	◎
8	5.1	3.0	70	0.01	30	×	1.00	1.00	△	△	○	×
9	5.1	3.0	70	20	30	×	1.22	2.02	×	-	-	-
10	5.1	3.0	70	5	30	○	1.10	1.20	○	◎	○	×
11	5.1	3.0	70	5	30	△	1.01	1.01	○	○	○	△

評価：定着性 ○：非常に良好 ◎：非常に良好 △：実用上支障なし ×：実用上支障あり  
耐久性 ○：良好 △：実用上支障なし ×：実用上支障あり

表 2

[0173]

[表2]

[0174] 実施例13  
イオン交換水709gに0.1M-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液4  
51gを投入し60℃に加熱した後、TK式ホモキサ  
ー（特殊機械工業製）を用いて12000rpmにて攪  
拌した。これに1.0M-CaCl<sub>2</sub>水溶液67.7g  
を徐々に添加し、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を含む分散体を得  
た。  
・スチレン 170重量部  
・2エチルヘキシルアクリレート 30重量部  
【0175】上記材料のうち、C.1. ビタメントプル  
ー15:3とジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合  
部  
・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3重量  
部  
・C.1. ビタメントプル-15:3 10g重量部  
・スチレン-メタクリル酸-メタクリル共重合  
体 (Mw=5万, Mw/Mn=2.5, 酸価50) 5  
重量部  
・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 60重量部

(19)

35

物とスチレンだけをエバライマルダー（圧縮製作所製）を用いて予備混合を行った。次に、上記材料全てを60℃に加熱し、溶解、分散して坲晶体混合物とした。さらに、60℃に保持しながら、開始剤ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート10gを加えて溶解し、坲晶体組成物を調製した。

[0176] 前記ホモキキサーの21フラスコ中で調製した分級煤に、上記坲晶体組成物を投入した。60℃で攪拌容器としたTKホモキキサーを用いて、1000rpmで20分間攪拌し、坲晶体組成物を造粒した。その後、バドル攪拌器で攪拌しつつ60℃で3時間反応させた後、80℃で10時間重合させた。

[0177] 重合反応終了後、反応生成物を冷却し、5Nの塩酸27gを加えてバドル攪拌器でさらに2時間攪拌し、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を溶解した後、濾過、水洗を数回繰り返して、最後に乾燥することにより最終重合合法によって生成されたトナーを得た。

[0178] ここで、蛍光X線にてトナー表面に残存するCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の量を定量化したところ、トナーに対して0.1重量%であった。

[0179] 得られたトナーの粒度をコールターカウンターで測定したところ、重量平均径8.2μmでシヤープな粒度分布を有していた。また、粒子の表面は、不定形で鋭尖したような起伏を有していたことは電子顕微鏡による観察で確認された。トナーのR/rは1.07であり、L/2πrは1.07であった。さらに、トナー粒子の断面を染色超薄切片法により、透過型電子顕微鏡で観察したところ、スチレン-アクリル樹脂を主体とする親母部とワックスを主体とする中心部に分けられており、表面から粒子の粒度の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

[0180] 得られたトナー100重量部に対して、BET法による比表面積が200m<sup>2</sup>/gである疎水性シリカ0.7重量部を外添した。疎水性シリカが外添されているトナー7重量部と、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体で表面被覆したCu-Zn-F系エタイルトキヤリア93重量部とを混合し、二成分系液体利とした。

[0181] この現像利を用いて、市販のカラー複写機（CLC-500キヤノン製）で、画出しを行った。

[0182] 現像条件は、20℃/10%下で現像コントラスト430V、23℃/65%下で現像コントラスト320V、30℃/80%下で現像コントラスト270Vであり、それぞれ1枚行った。

[0183] その結果、クリーニング不良は全く発生せず、画像度も1.4~1.6と非常に安定しており、かつきも無い非常に鮮明な画像が得られた。また、いずれの環境においても、耐久前後で帯電量は殆ど変化せ

36

ず帯電安定性に優れたトナーであった。

[0184] 比較例12

実施例13において、HCl処理をせずにトナー粒子を得た。蛍光X線によるCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の定量結果は、トナーに対して2.5重量%であった。

[0185] 上記トナーを用いて画出したところ、成膜高壓下においては刻の流動性が極端に悪く、画出しを途中で中断した。また、低温低圧下においても帯電量が低く、得られた画像はカブリの多いがさついていたものだった。

[0186] 比較例13

実施例13において、5NのHClを13.5g加えて、バドル攪拌器で24時間攪拌して、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を溶解したことを除いて、同様にしてトナーを得た。蛍光X線によるCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の定量結果は、トナーに対して0.33重量%であった。

[0187] 上記トナーを用いて画出したところ、低温低圧下においては特に問題は発生しなかったものの、成膜高圧下における耐久においては徐々に飛散が生じはじめ、得られた画像はカブリの多いがさついていたものだった。

[0188] 比較例14

実施例13において、用いる極性樹脂を(Mw=3000, Mw/Nw=3.8, 酸価=0.2)のスチレン-ブチルアクリレート共重合体に代えたことを除いて、同様にして重量平均径8.6μmのシアントナーを得た。残存Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>量はトナーに対して0.12重量%であった。

[0189] かかるトナーの表面には凹凸はなく、耳球状の凹であった。このトナーを用いて耐久を行ったところ、成膜低下が激しく、しかも得られた画像はさついたものであった。

[0190] 比較例15

実施例13において、極性樹脂を用いなかったことを除いて、同様にして8.3μmのシアントナーを得た。

[0191] 同様にして現像利を調製し画出したところ、耐久とともに画像成膜が低下し、3000μmをすぎたあたりからクリーニング不良が発生した。耐久スタート時のトナーをFE-SEMにて観察したところ、表面の凹凸はなく、耳球状のトナーであった。

[0192] 比較例16

実施例13において、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の代わりにポリビニルアルコールを分散利として用いることを除いて、同様にして重合し冷却後水洗浄を何度か行い、ポリビニルアルコールを除き去した。

[0193] 得られたトナーは、重量平均径8.2μmであったものの、粒度分布はかなりブロードであり、しかも本発明の特徴であるワックスを包入化した二層構造にはなり得ていなかった。

[0194] これは、トナー粒子界面の安定性がCa<sub>3</sub>

(20)

37

(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>と比較して落ち、造粒性が低下したためだと考案した。

[0195] 上記トナーは耐ブロッキング性に乏しく、保存安定性の悪いものであった。

[0196] 実施例14

実施例13において用いる極性樹脂を、Mwが10万であり、Mw/Nwが3.5であり、酸価が70であるスチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体に代えたことを除いて、実施例13と同様にして重量平均径8.0μmのシアントナーを得た。トナーのR/rは1.08であり、L/2πrは1.08であった。残存するCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の量は、トナーに対して0.06重量%であった。

[0197] 実施例13と同様にして現像利を調製し、1万枚の耐久を行ったところ、画像速度の変動も少なく、常に安定した画像が得られ、クリーニング不良も全く観察されなかった。また、耐久後のトナーをFE-SEMにて観察したところ、耐久前とはほぼ同様の表面に凹凸を複数有するトナーであること、ならびに表面に付着されているシリカを確認した。

[0198] 実施例15

実施例13においてイオン交換水49.9gに0.1MのNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の水溶液64.5gを投入し80℃に加熱した後、TKホモキキサーを用いて1000rpmにて攪拌した。これに1.0MのCaCl<sub>2</sub>水溶液96.7gを徐々に添加し、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を含む分散媒体を得た。

[0199] 実施例13と同様の重合性坲晶体組成物を加え、80℃で造粒及び重合を行ったことを除いて、実施例13と同様に重合工程を終了させ、冷却後に5Nの塩酸38.5gを加えてCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を除き、トナーを得た。

[0200] 得られたトナーの粒度をコールターカウンターにて測定したところ、重量平均径5.5μmで、シヤープな粒度分布を有していた。トナーのR/rは1.06であり、L/2πrは1.09であった。また、蛍光X線にてトナー表面に残存するCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の量を測定したところ、トナーに対して0.08重量%であった。

[0201] 実施例17

実施例13においてシリカ量を1.0重量部、キヤリアを94重量部に変えたことを除いて同様にして現像利を調製した。

[0202] 現像コントラストを調整例13よりも若干強めにして同様にして画出したところ、細線再現性、ハイレイト再現性に優れた画像が得られた。特に成膜高圧下においても帯電が安定しており、長期放置後の画像し数においても、問題が生じなかった。

[0203] 実施例17

0.1MのNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液と1MのCaCl<sub>2</sub>水溶液

38

を調製した。TKホモキキサー（特許機械工業製）の2リットルフラスコ中に0.1MのNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を451gとイオン交換水709gを投入し、1200rpmで攪拌した。1MのCaCl<sub>2</sub>水溶液67.7gを、60℃に加熱した上記ホモキキサー攪拌下に徐々に加え、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を含む水系分散媒体を得た。

・スチレン 180g

・2エチルヘキシルアクリレート 20g

・パラフィンワックス (m.p. 75℃) 60g

・C.1. ビジメントブル-15:3 10g

・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (Mw=4.8万; Mw/Mn=3.1, 酸価70) 5g

・ジ-tert-ブチルサルサルチル酸金属化合物 2g

[0204] 上記材料のうち、C.1. ビジメントブル-15:3とジ-tert-ブチルサルサルチル酸金属化合物とスチレンだけをエバライマルダー（圧縮製作所製）を用いて予備混合を行った。次に上記材料すべてを60℃に加熱し、溶解、分散して坲晶体混合物とした。さらに、60℃に保持しながら、重合開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 10g及びジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート1gを加えて溶解し、重合性坲晶体組成物を調製した。

[0205] 前記ホモキキサーの2リットルフラスコ中で調製した水系分散媒体に、上記坲晶体組成物を投入し、60℃で、攪拌容器としたTKホモキキサーを用いて、10,000rpmで20分間攪拌し、坲晶体組成物を造粒した。その後、バドル攪拌器で攪拌しつつ60℃で3時間反応させた後、80℃で10時間重合させた。

[0206] 重合反応終了後、反応系を冷却し、塩酸を加えてCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を溶解し、濾過、水洗乾燥することによりトナーを得た。

[0207] 得られたトナーの粒度をコールターカウンターで測定したところ、重量平均径8.6μmでシヤープな粒度分布を有していた。また、トナー粒子の表面には、複数の凹部の存在が電子顕微鏡により確認された。トナーのR/rは1.07であり、L/L<sub>0</sub>は1.05であった。

[0208] さらに、粒子の断面は染色超薄切片法により透過型電子顕微鏡で観察したところ、スチレン-アクリル樹脂を主体とする親母部とワックスを主体とする中心部に分けられており、表面から粒子の粒度の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

[0209] 得られたトナー100重量部に対して、BET法による比表面積が200m<sup>2</sup>/gである疎水性シリカ0.7重量部を外添した。

[0210] 疎水性シリカが外添されているこのトナー7重量部と、平均粒度が50μmであり、400メン

(21)

39

以下に微粉量が1.2重量%であり、2.50メッシュ以上の粗粉量が3重量%であるアクリル樹脂コートされたフエライトキャリア9.3重量部とを混合し、現像剤とした。

[0211] このようにして得られた現像剤を用いて、キヤノン社製CLC-500にて、20,000枚のランニングテストを行った結果、画像濃度が1.4以上でカブリもなく、非常に解像力の高い画像が安定して得られた。電子顕微鏡により、ランニングテスト後のキャリア粒子表面を観察したところ、キャリアスペントは問題ないレベルであった。

[0212] 実施例18  
0.1Mの $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液と1Mの $\text{CaCl}_2$ 水溶液を調製した。TK式ホモミキサー（特殊機械工業製）の2リットルプラスチック中に0.1Mの $\text{Na}_3\text{PO}_4$ を4.51gとイオン交換水70.9gを投入し、12000rpmで攪拌した。1M $\text{CaCl}_2$ 水溶液67.7gを、60℃に加熱した上記ホモミキサー攪拌下に徐々に加え、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む微粉を得た。

・スチレン 175g  
・2-エチルヘキシルアクリレート 25g  
・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 60g  
・C. I. ビグメントブルー15:3 10g  
・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (Mw=5.8万; Mw/Mn=3.1, 酸価70)

・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3g  
[0213] 上記材料のうち、C. I. ビグメントブルー15:3とジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物とスチレンだけをエバロマイルダ（住原製作所製）を用いて予備混合を行った。次に、上記材料のすべてを60℃に加熱し、溶解、分散して単体混合物とした。さらに、60℃に保持しながら、重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)10g及びジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート1gを加えて溶解し、単体混合物を調製した。

[0214] 前記ホモミキサーの2リットルプラスチックで調製した水系分散媒体に、上記単体混合物を投入し、60℃で、窒素雰囲気としたTK式ホモミキサーを用いて、10,000rpmで20分間攪拌し、単体混合物を造粒した。その後、パドル攪拌器で攪拌しつつ60℃で3時間反応させた後、80℃で10時間重合させた。

[0215] 重合反応終了後反応生成物を冷却し、塩酸を加えて $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を溶解し、濾過、水洗、乾燥することによりトナーを得た。

[0216] 得られたトナーの粒径をコールターカウンターで測定したところ、重量平均粒径8.5 $\mu\text{m}$ でランニング分布を有していた。また、粒子の表面は、複数の凹部を有していることが電子顕微鏡により確認され

40

た。トナーの $R/r$ は1.07であり、 $L/L_0$ は1.05であった。

[0217] さらに、トナー粒子の断面を染色超薄切片法により透過型電子顕微鏡で観察したところ、スチレン-アクリル樹脂を主体とする表層部とワックスを主体とする中心部に分けられており、表面から粒子の粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

[0218] 得られたトナー100重量部に對して、BET法による比表面積が200 $\text{m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ0.7重量部を外添した。このトナー7重量部と、アクリル樹脂コートされたフエライトキャリア9.3重量部とを混合し、現像剤とした。

[0219] この現像剤を用いて、フルカラー複写機（カラーレーザーコピー1キヤノン製）を改造した改造機で画出しを行った。現像スリープ3に對向する感光体4表面には、静電潜像として暗部（レーザーパワーMIN）-550V、明部（レーザーパワーMAX、（潜画像））-100Vの潜像が形成され、かかるスリープと感光体表面との間隙を400 $\mu\text{m}$ に設定した。この間に、バイアス電源の直流成分を-420Vとし、交流成分の周波数を8KHz、ピークピーク電圧を1.8KVpとして印加し、現像を行った。このとき、現像領域における磁性粒子の体積比率は、20%であった。[0220] 上記の条件で20,000枚のランニングテストを行った結果、画像濃度が1.4以上でカブリもなく、非常に解像力の高い画像が安定して得られ、トナークリーニング不良も発生せず、複写機内のトナー飛散も目立たなかった。

[0221] 実施例19  
単体混合物の処方以下のようにした以外は、実施例17と同様にして重量平均粒径8.8 $\mu\text{m}$ のトナーを得た。

・スチレン 180g  
・2-エチルヘキシルアクリレート 20g  
・パラフィンワックス (m. p. 65℃) 80g  
・C. I. ビグメントブルー15:3 10g  
・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (Mw=6.1万; Mw/Mn=6.6, 酸価70)

・スチレン 180g  
・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3g  
[0222] 得られたトナー粒子はトナー粒子表面に複数の凹部を有していることが確認された。トナーの $R/r$ は1.04であり、 $L/L_0$ は1.03であった。また、粒子の断面を観察したところ、表面から粒子の粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

[0223] このトナーに実施例17と同様に疎水性シリカを外添した後、このトナー5重量部と、平均粒径4.5 $\mu\text{m}$ であり、400メッシュ以下の微粉量が1.6重量

(22)

41

%であり、250メッシュ以上粗粉量が1.0重量%であるアクリル樹脂コートされたフエライトキャリア9.5重量部とを混合し、現像剤とした。

[0224] 得られた現像剤を用いて、実施例17と同様にランニングテストを行った結果、カブリは目立たず、非常に解像力の高い画像が安定して得られた。キャリアの表面を観察したところ、スペントは実施例17より少し悪いが、実用レベルであった。

[0225] 実施例20  
単体混合物の処方以下のようにした以外は、実施例18と同様にして重量平均粒径8.2 $\mu\text{m}$ のトナーを得た。

・スチレン 180g  
・2-エチルヘキシルアクリレート 20g  
・パラフィンワックス (m. p. 65℃) 80g  
・C. I. ビグメントブルー15:3 10g  
・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (Mw=6.2万; Mw/Mn=5.5, 酸価70)

・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3g  
[0226] 得られたトナー粒子は、表面に複数の凹部を有していることが確認された。トナーの $R/r$ は1.04であり、 $L/L_0$ は1.04であった。また、粒子の断面を観察したところ、表面から粒子の粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

[0227] このトナーに実施例17と同様に疎水性シリカを外添した後、実施例18と同様に現像剤とした。[0228] このようにして得られた現像剤を用いて、実施例18と同様にして、20,000枚のランニングテストを行った結果、画像濃度が1.4以上でカブリもなく、非常に解像力の高い画像が安定して得られた。

[0229] 比較例16  
イオン交換水1200mlにγ-アミノプロピルトリメトキシラン0.25gを加え、糊水性コロイドシリカ5gを加え、60℃に加熱してTK式ホモミキサーを用いて、10,000rpmで15分間分散させた。さらに、1/10NのHCl水溶液を加えて系内pHを6とにした。

・スチレン 180g  
・2-エチルヘキシルアクリレート 20g  
・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 80g  
・C. I. ビグメントブルー15:3 10g  
・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (Mw=5.5万; Mw/Mn=10.2, 酸価70)

・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3g  
[0230] 上記処方を浴槽中で60℃に加熱し、TK式ホモミキサーを用いて溶解し、分散して単体混合物とした。さらに、60℃に保持しながら、重合開始剤ジ

42

メチル2,2'-アゾビスイソブチレート1及び2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)10gを加えて溶解し、単体混合物を調製した。

[0231] 水系分散媒体を入れた2リットルのプラスチック中に上記単体混合物を投入し、窒素雰囲気下で、60℃でTK式ホモミキサーを用いて9,000rpmで20分間攪拌し、単体混合物を造粒した。その後パドル攪拌器で攪拌しつつ60℃で20時間重合した。重合反応終了後反応生成物を冷却し、NaOHを加えてコロイドシリカを溶解し、濾過、水洗、乾燥することにより重合トナーを得た。

[0232] 得られたトナー重量平均粒径は8.9 $\mu\text{m}$ で、シャープな粒度分布を有していた。また、粒子は若干不定形化していることが確認された。トナーの $R/r$ は1.02であり、 $L/L_0$ は1.03であった。しかし、粒子の断面を観察したところ、ワックスを主体とした相が表面近くにも存在し、表面までの深さが粒径の0.15倍よりも薄い領域に、ワックスの粒子が10個中に1個あり、界面も実施例18に比べて明確ではなかった。

[0233] このトナーに実施例18と同様に疎水性シリカを外添した後、実施例18と同様に現像剤とした。このようにして得られた現像剤を用いて、実施例18と同様にランニングテストを行った結果、特に近道近道領域において、ランニングが通ひつれトナー飛散が機内で汚れるようになり、画像濃度も顕著に低下し、表面が汚れた。このとき、キャリア表面及び現像スリープ表面を観察したところ、トナー組成物による汚染が著しかった。

[0234] 実施例21  
単体混合物の処方以下のようにした以外は、実施例17と同様にして重量平均粒径8.7 $\mu\text{m}$ のトナーを得た。

・スチレン 175g  
・2-エチルヘキシルアクリレート 25g  
・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 10g  
・C. I. ビグメントブルー15:3 10g  
・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (Mw=4.5万; Mw/Mn=3.0, 酸価50)

・スチレン 180g  
・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3g  
[0235] 得られたトナー粒子は表面に複数の凹部を有していることが確認された。トナーの $R/r$ は1.03であり、 $L/L_0$ は1.03であった。また、粒子の断面を観察したところ、表面から粒子の粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

[0236] このトナーに実施例17と同様に疎水性シリカを外添した後、実施例17で用いたキャリアと同じキャリアを混合し現像剤とした。このようにして得られ

(23)

43

た現像剤を用いて、実施例17と同様にランニングテストを行った結果、カブリはなく、非常に解像力の高い画像が安定して得られた。キャリアの表面を観察したところ、スペントは実施例18と同じ程度で、実用レベルであった。

[0237] 比較例17  
イオン交換水1200mlに、アーマノプロピルトリエトキシラン0.25gを加え、親水性コロイダルシリカ5gを加え、60℃に加熱してTK式ホモキヤサーを用いて、10,000rpmで15分間分散させた。さらに、1/10NのHCl水溶液を加えて系内pHを6とした。

・スチレン 180g  
・2-エチルヘキシルアクリレート 20g  
・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 80g  
・C. 1. ビジメントブルー-15:3 10g  
・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (Mw=6.1万; Mw/Mn=10.2, 酸価70) 2g

・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3g  
[0238] 上記材料を容器中で60℃に加熱し、TK式ホモキヤサーを用いて溶解、分散して単体混合物とした。さらに、60℃に保持しながら、重合開始剤ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート1g及び2,2'-アゾビス(4-ジメチルベンゾニトリル)10gを加えて溶解し、単体混合物を調製した。

[0239] 前記水系分散体を入れた2リットルのガラスコップに上記単体混合物を投入し、蓋を密閉状態で、60℃でTK式ホモキヤサーを用いて9,000rpmで60分間攪拌し、単体混合物を溶解した。その後バドトル機で攪拌しつつ60℃で30分間重合した。重合反応終了後反応生成物を冷却し、NaOHを加えてネコロイダルシリカを溶解し、ろ過、水洗、乾燥することによりトナーを得た。

[0240] 得られたトナー-重量平均粒径は9.2μmで、シャープな粒度分布を有していた。また、粒子は若干不安定化していることが確認された。トナーのR/rは1.02であり、L/L<sub>0</sub>は1.03であった。しかし、粒子の断面を観察したところ、ワックスを主体とした相が周囲近くにも存在し、表面までの厚さが粒子の0.15倍よりも薄い領域に、ワックスの粒子が20個中に3個あり、界面も実施例17に比べて明確ではなかった。

[0241] このトナーに実施例17と同様に疎水性シリカを外添した後、実施例17で用いたキャリアと同じキャリアを混合して現像剤とした。このようにして得られた現像剤を用いて、実施例17と同様にランニングテストを行った。特に高温高湿度環境において、ランニングが進行につれてトナー飛散が機内で汚れるようになり、画像にも影響が、出てきたので、ランニングを8,00

44

0枚で中止した。このとき、キャリア表面を観察したところ、キャリアスペントが著しかった。

[0242] 実施例22  
単体混合物の処方を変えた以下のようにした以外は、実施例18と同様に重量平均粒径8.3μmのトナーを得た。

・スチレン 175g  
・2-エチルヘキシルアクリレート 25g  
・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 10g  
・C. 1. ビジメントブルー-15:3 10g  
・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (Mw=5.7万; Mw/Mn=3.3, 酸価50) 5g

・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3g  
[0243] 得られたトナー-粒子は表面に複数の凹部を有していることが確認された。トナーのR/rは1.03であり、L/L<sub>0</sub>は1.03であった。また、トナー粒子の断面を観察したところ、表面から粒子の粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

[0244] このトナーに実施例18と同様に疎水性シリカを外添してトナーを得た。このトナー6重量部と、シリコン樹脂コートされたフエライトキャリア94重量部を混合し、現像剤とした。

[0245] この現像剤を用いて、市販のフルカラー複写機(カラーレーザーコピー-1キヤノン製)を改造した改造機で面出しを行った。現像スリーブ3に對向する感光体4表面には、静電層として時部-610V、明部-190Vの階梯が形成され、かかるスリーブと感光体表面との間隙を400μmに設定した。ここに、バイアス電源の直流成分を-500Vとし、交流成分の高さを1.2KHz、ピークピーク電圧を1.2KVPとして印加し現像を行った。このとき、現像領域における磁性粒子の体積比率は、20%であった。

[0246] 上記の条件で20,000枚のランニングテストを行った結果、画像濃度が1.35以上でカブリが殆どなく、非常に解像力の高い画像が安定して得られた。

[0247] 実施例23  
0.1MのNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液と1MのCaCl<sub>2</sub>水溶液を調製し、TK式ホモキヤサー(特殊機械工業(株))を用いて、0.1MのNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を451gとイオン交換水709gを投入し、12000rpmで攪拌した。1M CaCl<sub>2</sub>水溶液67.7gを、70℃に加熱し、上記ホモキヤサー攪拌下に徐々に加え、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>分散液を得た。

・スチレン 170重量部  
・ブチルアクリレート 30重量部  
・パラフィンワックス (m. p. 65℃) 35重量部  
・スチレン-メタクリル酸共重合体 6重量部

(24)

45

・フタロシアニンブルー 12重量部  
・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3重量部

[0248] 上記組成物を60℃に加熱し、エバラムルダ(佐原製作所(株)製)を用いて予備混合を行った。さらに、60℃に保持しながら、重合開始剤ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート10重量部を加えて溶解し、単体混合物を調製した。単体組成物を2リットルフラスコ内のCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>分散液中に投入した。この時の槽温は60℃、TKホモキヤサー回転数は10000rpmであり、投入後20分間で単体組成物の造粒を得た。その後、バドトル機で攪拌しつつ、60℃で3時間反応させ、更に80℃に温度を上げ、10時間反応させて重合を完了した。重合反応終了後、反応生成物を冷却し、5Nの塩酸54gを加えてCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を溶解し、濾過、水洗、乾燥することにより、トナー-Aを得た。

[0249] 得られたトナー-Aの粒径をコールターカウンターで測定したところ、重量平均粒径(D<sub>4</sub>)8.1μmでシャープな粒度分布を有していた。また、トナー-粒子の表面は、複数の凹部を有していることが電子顕微鏡による観察で確認された。トナーのR/rは1.08であり、L/L<sub>0</sub>は1.26であった。さらに、トナー粒子の断面を染色超薄切片法により透過電子顕微鏡で観察したところ、スチレン-アクリル樹脂を主体とする表面層と、ワックスを主体とする中心部に分かれるカプセル構造を有しており、表面から粒子の粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

[0250] 得られたトナー-A100重量部に対して、疎水性シリカ0.8部を外添し、疎水性シリカが外添されているトナー-Aを得た。

[0251] トナー-Aを、キヤノン製複写機FC-2の現像装置を図8に示したものに改造した複写機を用いて評価した。

[0252] その結果、5,000枚の通紙耐久後も現像剤相持体上、感光体上等の融着も見られず、またカブリ、濃度低下等の画像劣化も見られなかった。またオフセット性も良好で裏汚れ等も見られなかった。尚、定着機の温度設定は140℃で行った。

[0253] 実施例24  
実施例23の着色剤をグラフィック用カーボンブラック5重量部に変え、ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物の量を3.5重量部としたこと以外は、実施例23と同様にトナー-Bを得た。トナーの平均粒径は8.3μmであった。

[0254] トナー-B100重量部に対して、疎水性シリカ0.7重量部を外添し、疎水性シリカが外添されているトナー-Bを得た。このトナー-Bを用い、実施例23と同じ現像装置を使用し画像、耐久評価を行った。

46

[0255] その結果、実施例23同様良好な画像が得られた。

[0256] 実施例25  
スチレン-メタクリル酸共重合体を4重量部とし、着色剤をパーマネントイエローNCGに変えたこと以外は、実施例23と同様にトナー-Cを得た。トナーの平均粒径は8.7μmであった。トナーのR/rは1.05であり、L/L<sub>0</sub>は1.10であった。

[0257] このトナー-C100重量部に対して、疎水性シリカ0.65重量部を外添し、疎水性シリカが外添されているトナー-Cを得た。このトナー-Cを用い、実施例23と同じ現像装置を使用し画像、耐久評価を行った。

[0258] その結果、実施例23同様良好な画像が得られた。

[0259] 比較例19

・スチレン-ブチルアクリレート共重合体 200重量部  
・パラフィンワックス (m. p. 65℃) 35重量部  
・スチレン-メタクリル酸共重合体 6重量部  
・フタロシアニンブルー 12重量部  
・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3重量部

[0260] 上記組成の混合物を作製し、粉砕法トナーを作製した。粉砕機内への融着が発生し、粉砕効率の悪化を示した。また、得られた粉砕物は流動性が悪くブロッキングを生じ、トナー化は困難であった。

[0261] 比較例20

比較例19のパラフィンワックスを13重量部に変え、混練、粉砕、分散して着色微粉砕物(平均粒径8.3μm)を得た。着色微粉砕物100部に対して、疎水性シリカ0.8部を外添してトナー-Dを得た。この粉砕法トナー-Dを用い、実施例23と同じ現像装置を使用し画像、耐久評価を行った。

[0262] その結果、画像はカブリを生じ劣化した。また、3,000枚耐久時において現像剤相持体上に融着を生じた。また、定着温度は15℃上昇した。

[0263] 実施例26

0.1MのNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液と1MのCaCl<sub>2</sub>水溶液を用い、TK式ホモキヤサー(特殊機械工業(株))を用いて、0.1MのNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を451gとイオン交換水709gを投入し、12000rpmで攪拌した。1M CaCl<sub>2</sub>水溶液67.7gを、70℃に加熱し、上記ホモキヤサー攪拌下に徐々に加え、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>分散液を得た。

・スチレン 170重量部  
・ブチルアクリレート 30重量部  
・パラフィンワックス (m. p. 70℃) 50重量部  
・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (Mw/Mn=3.1) 6重量部

(25)

47

・フタロシアンブルー 12重量部  
・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3重量部

【0264】上記組成物を60℃に加熱し、エバラムルダ（佐原製作所（株）製）を用いて予備混合を行った。さらに、60℃に保持しながら、重合開始剤ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート10重量部を加えて溶解し、単量体組成物を調製した。単量体組成物をフラスコ内のCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>分散液中に投入した。この時の槽温は60℃、TKがモミキサー回転数は1000rpmであり、投入後20分間で単量体組成物の造粒3時間反させ、更に80℃に温度を上げ10時間反させさせて重合を完了した。重合反応終了後、反応生成物を冷却し、5Nの塩酸54gを加えてCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を溶解し、濾過、水洗、乾燥することにより、トナー-Eを得た。

【0265】得られたトナー-Eの粒径をコールターカウンターで測定したところ、重量平均粒径8.0μmでシャープな粒度分布を有していた。また、トナー粒子の表面は、複数の凹部を有していることが電子顕微鏡による観察で確認された。トナーのR/rは1.10であり、L/L<sub>0</sub>は1.18であった。さらに、トナー粒子の断面を染色超薄切片法により透過型電子顕微鏡で観察したところ、スチレン-アクリル樹脂を主体とする硬部と、ワックスを主体とする中心部に分けられており、表面から粒子の粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍においては、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

【0266】得られたトナー-E100重量部に対して、BET法による比表面積が200m<sup>2</sup>/gである疎水性シリカ0.8重量部を外添した。疎水性シリカが外添されているこのトナー-E7重量部と、アクリル樹脂コートされたフェライトキャリア93重量部とを混合し、現像剤とした。この現像剤トナーを用いて、キヤノン製フルカラー複写機CLC-500で未定着画像を得た。

【0267】未定着画像を図9に示す定着装置を用いて定着した。この定着装置のフィルムに圧接する面の境界表面強度は20dyne/cmであり、表面電気抵抗は1×10<sup>6</sup>Ω/cmであった。この定着装置において、加熱体の後退速度は150W、加圧ローラーの線圧は5kg、加圧ローラーとフィルムのニップは4mm、定着処理速度は45mm/secに設定し、耐熱シートとしては記録材との接触面にPTFEに導電性物質（カーボンブラック）を添加した低抵抗の離型層を有する厚さ20μmのポリイミドフィルムを使用した。この時、加熱体の後退速度T<sub>1</sub>が130℃に達するまで、更に要した時間は約0.5秒であった。更にこの時の温度T<sub>2</sub>は126℃、温度T<sub>3</sub>は126℃であった。

48

【0268】得られた定着画像は紙へのトナーの浸み込みや裏移りがなく、定着性も良好でフィルムへのオフセットもない良好な画像が得られた。また、同定着条件において2,000枚の連続定着試験を行ったところ、定着性も良好でフィルムへのオフセット現象も生ぜず良好な定着画像が得られた。

【0269】実施例27

着色剤をバーマントイエロー-NCGに変え、ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物の量を4部としたこと以外は、実施例26と同様にしてトナー-Fを得た。トナー-Fの平均粒径は8.4μmであった。トナーのR/rは1.07であり、L/L<sub>0</sub>は1.17であった。  
【0270】トナー-F100重量部に対して、疎水性シリカ0.7重量部を外添し、疎水性シリカが外添されているトナー-Fを得た。このトナー-F7.5重量部と、アクリル樹脂コートされたフェライトキャリア93重量部とを混合し、現像剤とした。実施例26と同様に定着試験を行った結果、実施例26同様オフセットもない良好な画像が得られた。

【0271】実施例28

実施例26と同様に分散液を調製した。

・スチレン 170重量部  
・2-エチルヘキシルアクリレート 30重量部  
・パラフィンワックス 40重量部  
・スチレン-メタクリル酸 (Mw/Mn=3.0) 6.5重量部  
・磁性体（チタンカップリング剤4%処理）140重量部  
・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3重量部

【0272】上記組成物を60℃に加熱し、エバラムルダ（佐原製作所（株）製）を用いて予備混合を行った。さらに、60℃に保持しながら重合開始剤ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート10重量部を加えて溶解し、単量体組成物を調製した。単量体組成物をフラスコ内のCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>分散液中に投入した。この時の槽温は60℃、TKがモミキサー回転数は1000rpmであり、投入後20分間で単量体組成物の造粒3時間反させ、更に80℃に温度を上げ10時間反させさせて重合を完了した。重合反応終了後、反応生成物を冷却し、濾過、水洗、乾燥することにより、トナー-Gを得た。

【0273】得られたトナー-Gの平均粒径をコールターカウンターで測定したところ、重量平均粒径9.0μmでシャープな粒度分布を有していた。また、トナー粒子の表面は、複数の凹部を有していることが電子顕微鏡による観察で確認された。トナーのR/rは1.07であり、L/L<sub>0</sub>は1.15であった。さらに、トナー粒子

(26)

49

の断面を染色超薄切片法により透過型電子顕微鏡で観察したところ、スチレン-アクリル樹脂を主体とする硬部と、ワックスを主体とする中心部に分けられており、表面から粒子の粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

【0274】得られたトナー-G100重量部に対して、BET法による比表面積が200m<sup>2</sup>/gである疎水性シリカ0.8重量部を外添した。疎水性シリカが外添されているトナー-G7重量部とアクリル樹脂コートされているフェライトキャリア93重量部とを混合して現像剤を調製した。この現像剤を用いて、キヤノン製複写機P-1215で未定着画像を得た。

【0275】未定着画像を図9に示す定着装置で定着した。この定着装置のフィルムの記録材に圧接する面の境界表面強度は20dyne/cmであり、表面電気抵抗は1×10<sup>6</sup>Ω/cmであった。この定着装置において、加熱体の後退速度は45mm/secに設定し、耐熱シートは5kg、加圧ローラーとフィルムのニップは4mm、定着処理速度は45mm/secに設定し、耐熱シートとしては記録材との接触面にPTFEに導電性物質（カーボンブラック）を添加した低抵抗の離型層を有する厚さ20μmのポリイミドフィルムを使用した。この時、加熱体の後退速度T<sub>1</sub>が140℃に達するまでに要した時間は約0.5秒であった。更にこの時の温度T<sub>2</sub>は136℃、温度T<sub>3</sub>は136℃であった。

【0276】得られた定着画像は紙へのトナーの浸み込み、裏移りがなく、定着性も良好でフィルムへのオフセットもない良好な画像が得られた。また、同定着条件において5,000枚の連続定着試験を行ったところ、定着性も良好でフィルムへのオフセット現象も生ぜず良好な定着画像が得られた。

【0277】比較例20  
・スチレン-ブタジエン共重合体 (17:3) 200重量部  
・パラフィンワックス (m.p.70℃) 50重量部  
・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 6重量部  
・フタロシアンブルー 12重量部  
・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3重量部

【0278】上記組成（トナー-Eと同組成）の現像剤を粉砕しトナー化を試みたが、粉砕時に溶解、プロロッキングを生じ、トナー化はできなかった。粉砕法においては、多量の離型剤の含有はできなかった。

【0279】比較例21

比較例20の離型剤部数を15部として、粉砕法トナーを作製した。このトナーで実施例4と同様定着試験を行

50

ったところ、オフセット現象を生じた。また、耐プロロッキング性も劣化した。

【0280】

【発明の効果】以上述べたように、本発明のトナーによれば、経時劣化のない耐久性に優れたトナーが得られ、また、定着性、耐プロロッキング性、帯電安定性、保存安定性等に優れることから、画像濃度が高く、がさつきのない非常に鮮明な画像を得ることができる。

【0281】本発明の画像形成方法によれば、画像濃度が高く、解像力に優れた画像が得られ、また長時間の使用でもトナー性能に変化がなく安定した画像が形成される。

【0282】さらに、本発明の画像形成方法及び加熱定着方法によれば、画像濃度が高く、カブリ等の画像劣化を生じない画像を得ることができ、定着時においても、ウェイト時間が実質的にないか、もしくは短時間であり、かつ、低消費電力でオフセット現象も発生しなくすることができ。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のトナーの外観形状を説明するための図である。

【図2】本発明のトナーの断面を説明するための図である。

【図3】トナーの最大内径田及び最小外径田を説明するための図である。

【図4】トナーの周辺角を説明するための図である。

【図5】本発明に係る現像装置の概略的部分拡大図である。

【図6】本発明に係る現像装置の感光体とスリプ間の拡大図である。

【図7】本発明に係る現像装置の感光体とスリプ間の拡大図である。

【図8】本発明に係る現像装置の概略的部分拡大図である。

【図9】本発明に係る加熱定着装置の概略的説明図である。

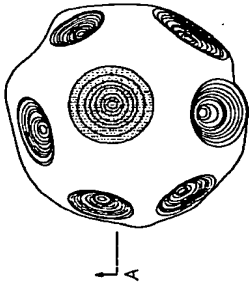
【図10】本発明に係る他の加熱定着装置の概略的説明図である。

【符号の説明】

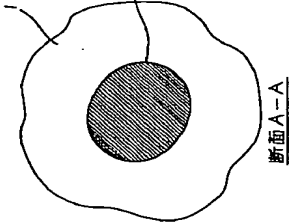
- 1 A相（高軟化点樹脂）
- 2 B相（低軟化点物質）
- 3 現像剤担持体（スリプ）
- 4 感光体ドラム
- 5 トナー
- 6 磁性粒子
- 7 バイアス電線
- 8 固定磁石
- 9 現
- 10 電線

(27)

【図1】

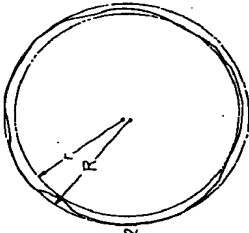


【図2】

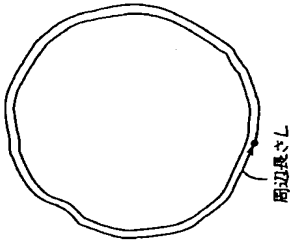


断面A-A

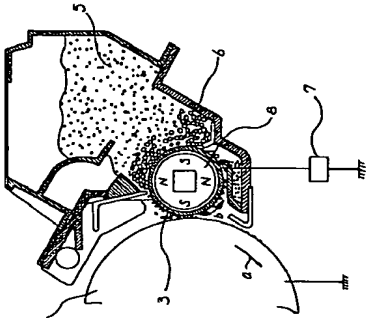
【図3】



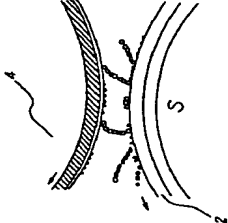
【図4】



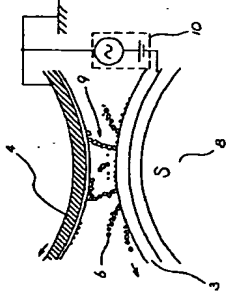
【図5】



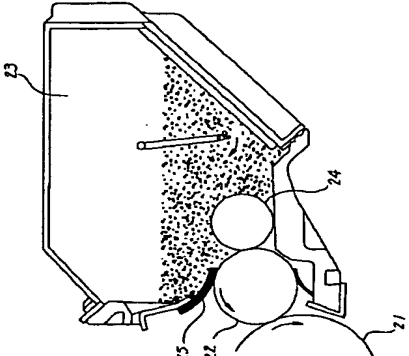
【図7】



【図6】

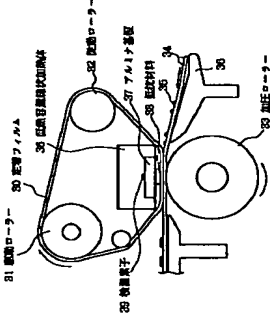


【図8】

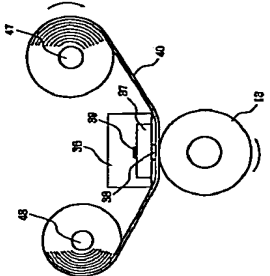


(28)

【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 千葉 雄彦  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ  
ン株式会社内

(72)発明者 神林 誠  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ  
ン株式会社内